

一维链状镍配位聚合物 $\{[\text{Ni}(\text{DNBC})_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ 的合成、晶体结构及热学性质研究

魏太保 张勤生 曹 成 李姗姗 卢彦云 张有明*

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室,西北师范大学化学化工学院,兰州 730070)

摘要: 在水和乙醇混合溶液中合成了配合物 $\{[\text{Ni}(\text{DNBC})_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (DNBC=3,5-二硝基苯甲酸,Im=咪唑),并进行了元素分析、红外光谱、热重分析(TG)对其进行了表征,用单晶 X-射线衍射测定了配合物的晶体结构。结果表明此配合物属正交晶系,空间群为 $Pbca$, $a=1.502\,2(6)$ nm, $b=1.514\,6(6)$ nm, $c=1.926\,9(7)$ nm, $V=4.384(3)\text{nm}^3$, $Z=8$, $F(000)=2\,320$ 。配合物中金属镍原子采用五配位,分别与 4 个氧原子和 1 个咪唑氮原子配位,形成 1 个扭曲的四方锥体。

关键词: 3,5-二硝基苯甲酸;咪唑;配位聚合物;晶体结构

中图分类号: O614.81·3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1291-04

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Properties of 1D Chain Nickel(II) Coordination Polymer $\{[\text{Ni}(\text{DNBC})_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}\}_n$

WEI Tai-Bao ZHANG Qin-Sheng CAO Cheng LI Shan-Shan LU Yan-Yun ZHANG You-Ming*

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education,

Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering,

Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The complex $\{[\text{Ni}(\text{DNBC})_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (DNBC=3,5-dinitrobenzoic acid, Im=imidazole) was synthesized in water-ethyl alcohol mixture solution and characterized by elemental analysis, IR and thermogravimetry (TG). Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction. The complex crystallized in the Orthorhombic system with space group $Pbca$, $a=1.502\,2(6)$ nm, $b=1.514\,6(6)$ nm, $c=1.926\,9(7)$ nm, $V=4.384(3)\text{nm}^3$, $Z=8$, $F(000)=2\,320$. The crystal structure shows the complex has a 1D chain networks, where each Ni(II) is in 4O+N coordination modes, each five-coordinated Ni(II) ions form a distorted square-pyramidal geometry, oxygen atoms occupy axial center positions. CCDC: 783800.

Key words: 3,5-dinitrobenzoic acid; imidazole; coordination polymer; crystal structure

因配位聚合物具有丰富的空间拓扑结构和独特的宏观特性,近年来在催化、光学、材料、信息、存储等领域受到广泛的关注^[1-2]。虽然到目前为止,已经有很多结构新颖、性质优良的金属有机配合物通过分子自组装成功制备出来^[3],但是,由于受

到有机配体的配位特点、金属离子的配位趋向等众多因素的影响,合理地设计合成具有一定结构的目标化合物对配位化学工作者来说仍然是一个挑战^[4]。通常认为,选择适当的含 N、含 O 有机配体,结合特定配位能力的金属离子对设计合成具

收稿日期:2010-08-10。收修改稿日期:2011-02-26。

国家自然科学基金(No.20671077),甘肃省自然科学基金(No.2008-1-164)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhangwnu@126.com

有一定结构的目标化合物是行之有效的方法。3,5-二硝基苯甲酸(DNBA)不仅具有多种配位模式,而且因其存在多个氢键位点而被许多配位化学工作者用于超分子化合物的合成^[5-7]。此外,考虑到硝基有形成氢键的强烈趋势^[8],在已报道含有硝基的配合物,多数是硝基形成稳定的氢键,而形成配位键的文献报道相对较少^[9],所以说对硝基配位性能的探究对丰富和发展配位化学有着重要的意义。另一方面,咪唑不仅具有强的配位能力,而且是氢键的供给体,因而被广泛应用于过渡金属配位聚合物的制备中^[10-11]。鉴于此,在本课题组工作基础上^[12-15],我们以 3,5-二硝基苯甲酸为主配体,咪唑为辅配体与硝酸镍反应,得到了一种未见文献报道的新颖配位聚合物 $[\text{Ni}(\text{DNBC})_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ 并测定了其单晶结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所使用试剂均为分析纯。红外光谱使用 FTS-3000 型红外光谱仪(KBr 压片);晶体结构测定使用 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪;元素分析仪使用 varioELcube superuser 元素分析仪。热稳定性研究采用 PERKINELMER TG/DTA6300 热重分析仪,在氮气气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度从室温加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 配合物的合成

将 2 mmol 3,5-二硝基苯甲酸和 1 mmol 咪唑溶于 20 mL 乙醇和水的混合溶液中($V_{\text{EtOH}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$),在搅拌下缓慢加入 10 mL 含 1 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液。用 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠调节溶液 pH 至 6~7,在 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 5 h 后过滤。滤液室温放置 1 周后析出蓝色晶体,产率(20%,按 Ni(II)计算)。元素分析按 $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{NiO}_{13.25}$, 计算值(%):C 35.91, H 2.13, N 13.82; 实验值(%):C 35.334, H 2.15, N 13.57; IR (KBr, cm^{-1}): 3 427(m), 3 100(m), 1 639(s), 1 618(vs), 1 576(w), 1 459(s), 1 349(vs), 848(m), 750(m), 723(s)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 $0.32\text{ mm} \times 0.30\text{ mm} \times 0.24\text{ mm}$ 的标题配合物单晶样品,在 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪上于室温下收集衍射数据,使用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\text{ 073 nm}$),以 φ - ω 扫描方式在 $2.11^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$ 范围内共收集 15 430 个衍射数据,其中独立衍射数据 3 901 个 ($R_{\text{int}}=0.098\text{ 5}$), $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射数据 2 216 个,晶体结构采用 SHELXS-97 程序^[16]由直接法解出,并采用 SHELXL-97 程序^[17],用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子坐标和各向异性热参数加以精修,以理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置,晶体学数据详见表 1。

CCDC: 783800。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{NiO}_{13.25}$	$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.73
Molecular weight	571.04	μ / mm^{-1}	0.971
Crystal system	Orthorhombic	$F(000)$	2 320
Space group	$Pbca$	Maximum / minimum transmission	0.800 4 / 0.746 4
a / nm	1.502 2(6)	θ range / $^\circ$	2.11~25.10
b / nm	1.514 6(6)	Reflections collected	15 430
c / nm	1.926 9(7)	Independent reflections (R_{int})	3 901 (0.098 5)
V / nm^3	4.384(3)	Final R indices	0.0515
T / K	296(2)	($I>2\sigma(I)$)	0.09 52
Z	8	R indices (all data)	0.112 8, 0.120 3

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

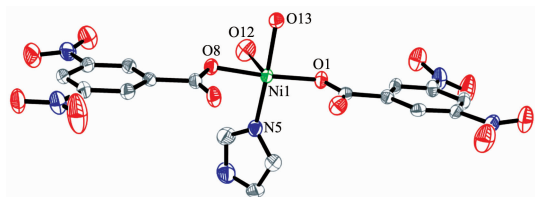
IR 光谱表明,在 1 700 cm^{-1} 附近处没有明显的吸收,表明 -COOH 已经配位^[18],配合物在 3 427 cm^{-1} 附近有一强而宽的吸收峰为 H_2O 中 OH 的特征吸

收峰, 1 618 cm^{-1} 为咪唑 C=N 伸缩振动吸收峰^[19],在 848 cm^{-1} 和 750 cm^{-1} 为芳环的 C-H 振动, 1 639 cm^{-1} 处的较强振动吸收峰归属于芳环的 C=C 键的伸缩振动。在 3 100 cm^{-1} 处有弱的吸收峰,可归属于芳环的骨架振动,配合物羧基的不对称伸缩振动(ν_{asCOO})和对称伸缩振动 (ν_{sCOO}) 分别出现在 1 576 、 1 459 及

723 cm⁻¹ 为取代的芳环的面外弯曲振动, 出现在 1 349 cm⁻¹ 的吸收峰应当归属于化合物-NO₂ 的振动吸收^[20], 这一切都说明羧酸和咪唑作为配体都参与了配位, 以上分析与晶体测试结果是一致的。

2.2 晶体结构

标题配合物分子的有关键长、键角见表 2, 分子结构见图 1。由图 1 可知: 中心镍原子采用五配位, 分别与 1 个 N(来自咪唑配体)、2 个羧基 O(分别来自 2 个 3,5-二硝基苯甲酸配体)、1 个硝基 O(来自另 1 个 3,5-二硝基苯甲酸配体)及 1 个水分子配位, 从而形成扭曲的四方锥体配位形式。具体的键长数据列在表 2 中。每个 DNBC 不仅仅通过它的羧基氧原子配位到 1 个 Ni(II)上, 而且通过硝基配位到另 1 个 Ni(II)上(O12-Ni1 0.260 7 nm), 临近的镍原子被连接通过羧基和硝基形成 1 个一维链状结构(图 2)。此外由于姜泰勒效应^[21](O12-Ni1)的距离大于其他(Ni-O)的距离。

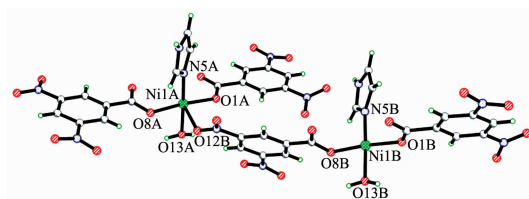


Uncoordinated H₂O molecules are omitted for clarity

图 1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure of the title complex

由表 3 可看出, 配合物中存在着丰富的氢键, 形成氢键的原子有羧基氧原子与咪唑氮原子、硝基氧原子与咪唑氮原子、配位水分子与 3,5-二硝基苯

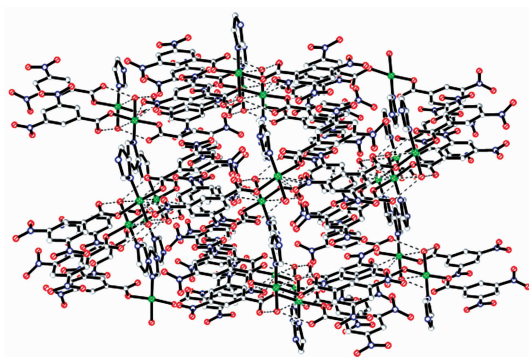


Symmetry code: A: x, y, z ; B: $x, 1/2-y, 1/2+z$

图 2 标题配合物的一维链状结构

Fig.2 Views of 1D chain structure of the title complex

甲酸根中的羧基氧原子之间通过氢键连接起来。4 种氢键分别为 N(6)-H(6)⋯O(2), N(6)-H(6)⋯O(5), O(13)-H(1W)⋯O(2), O(13)-H(2W)⋯O(7), 通过氢键作用配合物进一步形成三维网状结构见图 3。另一方面, 由于相邻芳环与芳环之间的最小距离为 0.380 4 nm, 约为 0.380 0 nm, 说明芳环之间存在弱 π - π 作用。大量氢键的形成和 π - π 堆积作用的产生有利于配合物的稳定^[22]。



Uncoordinated H₂O molecules are omitted for clarity

图 3 标题配合物的三维网状结构

Fig.3 3D network structure of the title complex

表 2 配合物的主要键长与键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of the complex

Ni(1)-O(1)	0.193 2(3)	Ni(1)-N(5)	0.193 8(4)	Ni(1)-O(12)	0.260 7
Ni(1)-O(8)	0.194 0(3)	Ni(1)-O(13)	0.195 6(3)		
O(1)-Ni(1)-O(8)	174.13(15)	O(8)-Ni(1)-N(5)	89.82(15)	N(5)-Ni(1)-O(13)	177.21(16)
O(1)-Ni(1)-N(5)	93.74(15)	O(8)-Ni(1)-O(13)	87.74(14)	C(1)-O(1)-Ni(1)	118.0(3)

表 3 标题配合物的氢键

Table 3 Hydrogen bonds for title complex

D-H⋯A	D-H / nm	H⋯A / nm	D⋯A / nm	D-H⋯A / (°)
N(6)-H(6)⋯O(2)C	0.088(3)	0.253(6)	0.313 2(7)	127(6)
N(6)-H(6)⋯O(5)D	0.088(3)	0.240(5)	0.313 2(8)	142(7)
O(13)-H(1W)⋯O(2)E	0.087(3)	0.180(3)	0.266 6(5)	173(4)
O(13)-H(2W)⋯O(7)E	0.086(3)	0.186(3)	0.267 5(4)	160(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: C: $3/2-x, 1/2+y, z$; D: $x, 1/2-y, -1/2+z$; E: $2-x, -y, 1-z$.

2.3 热重分析

在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度下, 氮气气氛中, 测定了标题配合物的热分解过程, 其 TG 曲线见图 4。配合物于 $196.9\sim 213.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右发生第一步失重, 失重率为 4.8%, 对应于配位水的失去 (理论值为 4.68%), 第二步是配体分解及配合物转化为金属氧化物和碳的过程, 失重温度为 $213.6\sim 803.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 失重率为 88.8%(理论值为 88.3%); 最终残余黑色物为氧化镍, 残余率为 16.4%(理论值为 16.17%)。配合物在 $196.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前是稳定的。

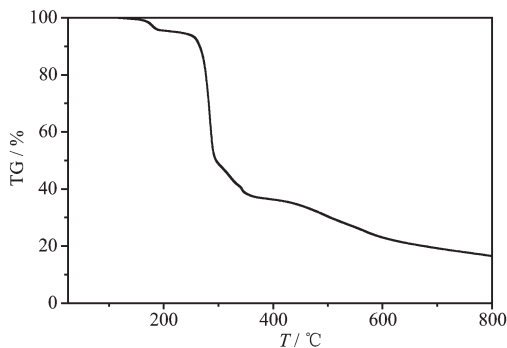


图 4 标题配合物的热重分析曲线

Fig.4 Thermal analysis curves of the title complex

3 结 论

以 3,5-二硝基苯甲酸为主配体, 咪唑为辅配体, Ni(II) 为中心原子设计合成了 1 个新颖结构的配位聚合物 ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{NiO}_{13.25}\text{H}_2\text{O}$)_n, X-射线单晶衍射表明镍原子与咪唑氮原子、羧基氧原子、硝基氧原子以及水分子配位, 且形成扭曲的四方锥体构型。配合物通过羧基和硝基形成 1 个一维链状结构, 进一步由分子间氢键和 $\pi-\pi$ 作用构筑成三维网状超分子结构。热分析结果表明该配合物在 $196.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前是稳定存在的。

参考文献:

- [1] Hoskins B F, Robson R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**(15): 5962-5964
- [2] Zhai Q G, Lu C Z, Wu X Y. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**(11): 2332-2342
- [3] Andrea E. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **246**(1/2):203-228
- [4] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, 4:378-379
- [5] Wang X L, Guo Y Q, Li Y G, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(13):4135-4140
- [6] Pedireddi V R, Varughese S. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**(2):450-457
- [7] KANG Hui-Yu(康慧珏), WANG Xiu-Li(王秀丽), LIU Guo-Cheng(刘国成). *Chinese Journal of Bohai University: Nat. Sci. (Bohai Daxue Xuebao: Ziran Kexue Ban)*, **2010**, **31**(1): 23-25
- [8] Pedireddi V R, Jones W, Charlton A P, et al. *Chem. Commun.*, **1996**, **8**:997-1002
- [9] Pedireddi V R, Varughese S. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**:450-457
- [10] ZHAO Pu-Su(赵朴素), JIAN Fang-Fang(建方方), WANG Xin(汪信), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(6):965-968
- [11] YANG Xiao-Li, ZHANG Jun, YOU Xiao-Zeng, et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(3): 374-378
- [12] WEI Tai-Bao(魏太保), CHEN Jing(陈静), ZHANG You-Ming(张有明), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue)*, **2009**, **29**(5):758-763
- [13] ZHANG You-Ming(张有明), LIN Qi(林奇), WEI Tai-Bao(魏太保). *Science in China: Ser. B (Zhongguo Kexue B)*, **2004**, **34**(2):1134-1144
- [14] REN Hai-Xian(任海仙), TANG Jing(唐静), ZHANG You-Ming(张有明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **123**(11):1908-1911
- [15] WEI Tai-Bao(魏太保), WANG Jun(王军), ZHANG You-Ming(张有明). *Science in China: Ser. B (Zhongguo Kexue B)*, **2008**, **38**(8):694-699
- [16] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [17] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [18] Wang S N, Bai J F, Xing H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**(4):747-754
- [19] LI Dong-Ping(李东平), CHEN Zhi-Min(陈志敏), KUANG Dai-Zhi(邝代治), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **123**(5):893-895
- [20] Xu X X, Lu Y, Wang E B, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**, **6**(9):2029-2035
- [21] Akitsu T, Einaga Y. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**:234-236
- [22] LI Chang-Hong(李昶红), XIE He-Ping(谢和平), YANG Ying-Qun(杨颖群), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(12):2051-2055